

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年11月27日 (27.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/098708 A1(51) 国際特許分類⁷: H01L 33/00, C09K 11/62, C30B 29/38

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13079

(22) 国際出願日: 2002年12月13日 (13.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
10/147,318 2002年5月17日 (17.05.2002) US(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): アン
モノ・スプウカ・ジ・オグラニチヨノン・オドポ
ヴィエドニアウノシツィオン (AMMONO SP.ZO.O.)
[PL/PL]: 00-377 ワルシャワ チェルヴォネゴ・クシ
ジャ 2/31 番 Warsaw (PL). 日亜化学工業株式会社
(NICHIA CORPORATION) [JP/JP]: 〒774-8601 徳島
県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 Tokushima (JP).

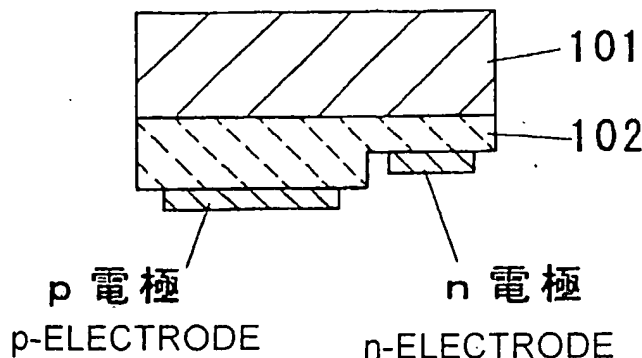
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ドヴィリニ
スキ ロベルト (DWILINSKI, Robert) [PL/PL]: 01-875
ワルシャワ ウーリツァ・ズグルボヴァニャ・ジ
ミヤ 2 3/1 2 番 Warsaw (PL). ドラジニスキ ロマ
ン (DORADZINSKI, Roman) [PL/PL]: 02-793 ワルシャワ ウーリツァ・ベルグラズカ 4/115 番 Warsaw
(PL). ガルチニスキ イエジ (GARCZYNSKI, Jerzy)
[PL/PL]: 05-092 ウオミヤンキ ウーリツァ・パチニ
スキェゴ 2 0/7 番 Lomianki (PL). シェシュプトフ
スキレシェック (SIERZPUTOWSKI, Leszek) [PL/US]:
07083-7944 ニュージャージー州 ユニオンハンティ
ングトン・ロード 3 0 4 番 NJ (US). 神原 康雄 (KAN-
BARA, Yasuo) [JP/JP]: 〒774-8601 徳島県 阿南市 上
中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内
Tokushima (JP).(74) 代理人: 石井 久夫, 外 (ISHII, Hisao et al.): 〒540-0001
大阪府 大阪市中央区 城見 1 丁目 3 番 7 号 1 MP ビ
ル 青山特許事務所 Osaka (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHOR SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE AND METHOD FOR PREPARING THE SAME, AND NITRIDE
SEMICONDUCTOR COMPONENT USING THE SAME

(54) 発明の名称: 蛍光体単結晶基板、及びその製法並びにそれを用いる窒化物半導体素子

(57) Abstract: A luminescent component
which has a phosphor substrate having at
least one element belonging to Group 13
(IUPAC 1989) and comprising a nitride
represented by the general formula: XN
wherein X is at least one element selected
from among B, Al, Ga and In, a nitride
represented by the general formula: XN:Y
wherein X is at least one element selected
from among B, Al, Ga and In, and Y is at
least one element selected from among Be,
Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd and Hg, or a nitride
represented by the general formula: XN:Y,
Z wherein X is at least one element selected
from among B, Al, Ga and In, Y is at leastone element selected from among Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd and Hg, and Z is at least one element selected from among C, Si,
Ge, Sn, Pb, O and S; and a method for preparing the luminescent component which comprises preparing the phosphor substrate by
using supercritical ammonia, and forming a luminescent element on the substrate through vapor phase growth. The luminescent
component has a wave length distribution for emitting a white light, and the like, and can be prepared in good yield.

[続葉有]



WO 03/098708 A1



GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

少なくとも族番号 1 3 (IUPAC 1 9 8 9) 元素を一つ含有し、窒化物の一般式は XN , $XN:Y$, 又は $XN:Y, Z$ で、 X とは B, Al, Ga と In から選べられる少なくとも一つの元素である、または一般式の $HN:Y$ で、 X とは B, Al, Ga と In から選べられる少なくとも一つの元素であり、 Y とは Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd と Hg から選べられる少なくとも一つの元素であり、または一般式の $HN:Y, Z$ で、 X とは B, Al, Ga と In から選べられる少なくとも一つの元素であり、 Y とは Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd と Hg から選べられる少なくとも一つの元素であり、 Z とは C, Si, Ge, Sn, Pb, O と S から選べられる少なくとも一つの元素である蛍光体基板を有する発光素子である。上記蛍光体基板を超臨界アンモニアを用いて製造し、この上に発光素子を気相成長で形成し、白色光等を放出する波長分布や歩留まりのよい発光素子を得ることができる。

り得る方法を見出している（特願2002-143449）。他方、ZnあるいはCdをドーパされたGaNからなる蛍光体は、日本の特許昭51-41686号に記載の方法で製造することができるが、この方法では、酸化ガリウムの窒化反応が粒子の表面に起きたが、100%の効率を得ることが難しく、また、得られた蛍光体は結晶性が悪く、分光反射率が低く、紫外線あるいは電子ビームで励起された場合、発する蛍光の特性が不十分であり、蛍光ディスプレイなどに応用しにくい蛍光体であった。しかしながら、本発明者らは上記超臨界アンモニアを用いて得られる窒化物蛍光体は、金属ガリウム或いはその他の族番号13（IUPAC1989）元素がアルカリ金属またはその化合物の存在下でアンモニアと反応すると、窒化物（例えば、GaN）の合成反応が加速し、得られる窒化物蛍光体の構成が均一であり、分光反射率が高く、結晶性が良く、紫外線または電子ビームで励起される場合に効率的に光を発するため、蛍光ディスプレイなどのような装置に充分応用できることを見出した。

製造例

内径10mmのニッケル合金坩堝に金属ガリウムを1gと金属Znを0.1g投与した後に坩堝を内径14mm、高さ70mmの高圧オートクレーブに入れた。次に乾式グローブボックスの中でオートクレーブに LiNH_2 を投与した後にオートクレーブを密閉し、特別な装置を利用してオートクレーブの中からガスを排除した。次に反応室の中にアンモニアを4.9g滴下した。再びオートクレーブを密閉し、炉に入れ、550℃までに加熱した。オートクレーブ内の圧力は約4000barとなった。この状態でオートクレーブを1週間放置した。その後、温度を常温に低下し、その結果でオートクレーブ内の圧力が約10barに下がった。アンモニアを取り除いた後にオートクレーブを乾式グローブボックスに入れ、坩堝を取り出した。坩堝の中を水洗し加水分解を起こし、 LiNH_2 を水中に良く溶解する LiOH として取り除いた。坩堝に残った固体を乾燥させ、白色粉末のGaN:Znタイプ蛍光体を得られた。走査電子顕微鏡による蛍光体の映像（拡大25000倍）では六角柱の形を有する微結晶が多く見られ、蛍光体の良い結晶性を示している。

得られた蛍光体に波長365nmの紫外線を当て、ルミネセンスのスペクトルを測った。測定結果を図7に記載した。同じ蛍光体に電圧7kV、電流密度 $0.5\mu\text{A/}$

c m³の電子ビームを当て、測定したカソードルミネセンスの結果を図8に記載した。両方の図は、得られた蛍光体が紫外線または電子ビームによって効率的に励起できることと青色光線を発光できることを示している。本発明に係る蛍光体を紫外線または電子ビームで励起することによって得られる蛍光は、日本の特許
 5 昭51-41686に記載された方法で得られるGaN:Zn蛍光体の蛍光と比べて156%と160%を占めていた。それは、蛍光体の蛍光能力が大分改善されたことを意味する。

この蛍光体について、粉末回折によるX線回折分析も行った。得られた回折測定の結果を図9に提示した。それによると、蛍光体の結晶構造は六角形のウルツ
 10 鉱型構造であることを示している。格子定数は、a軸の長さは3.189オングストロームで、c軸の長さが5.185オングストロームである。次にシェレル方程式を用いて(102)方位における微結晶の直径を計算した。日本の特許昭51-41686に記載された方法で得られるGaN:Zn蛍光体の微結晶直径が285オングストロームであったことに対して、この蛍光体の微結晶直径が857オ
 15 ングストロームであった。得られた蛍光体の波長範囲380~730nmにおける分光反射率を測定した。測定結果を図10に提示した。この測定は相対的なもので、典型的な測定標準である白色硫酸バリウムの分光反射率が100%であることを前提にした。図10が示すように、この蛍光体の色は白く、波長範囲430~730nmにおける分光反射率は70%以上である。この蛍光体は分光反
 20 射率は高く、吸光係数が低いので、効率的に光を発光できることがわかる。

そこで、本発明は超臨界アンモニア法を用いて窒化物蛍光体のバルク単結晶を成長させ、これを基板として用いて歩留まりのよい波長変換発光素子を提供しようとするものである。

本発明の蛍光体バルク単結晶基板とは、一般式：XN、XN：Y、XN：Y、Z
 25 (XはB、Al、GaとInから選べられる少なくとも一つの元素、YはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、CdとHgから選べられる少なくとも一つの元素、ZはC、Si、Ge、Sn、Pb、OとSから選べられる少なくとも一つの元素である)で示される窒化物である。

本発明は、族番号13元素或いはその化合物が、族番号1及び族番号2元素またはそれらの水素化物、イミド、アミド、窒化物のような化合物から選べられる

少なくとも一つが存在する中で、温度 132℃以上、圧力 112 bar以上の条件において、アンモニアと反応することに基づくものである。

金属元素またはB, Al, GaとInから選べられる一つの元素が臨界点

(132℃, 112bar) 以上の条件でNH₃と反応すると窒化反応が起きるが、その速度は不十分である。しかし、反応系に族番号1及び族番号2 (IUPAC 1989) 元素またはそれらの水素化物、イミド、アミド、窒化物のような化合物の中から少なくとも一つを投与すると、窒化反応の速度と効率が上がることが見出されている。族番号1の元素としてLi, Na, Kを利用するのが好ましいが、族番号2の元素としてMg, Caを使うことが好ましい。族番号1元素の窒化物としてLi₃N, Na₃N, K₃Nを含むものが好ましく、アミドとしてLiNH₂, NaNH₂, KNH₂を含有するもの、イミドとしてはLi₂NHなどを含むものが良い。族番号2元素の窒化物としてMg₃N₂, Ca₃N₂を含むものが好ましく、アミドとしてMg(NH₂)₂, Ca(NH₂)₂を含有するもの、イミドとしてはCaNHなどを含むものが挙げられる。本発明に係る窒化物蛍光体に自生の窒素欠陥が存在するので、意図的にドーピングされなくても発光しているのである。

ドナーとアクセプタからなる一組が光を発する時において、ドナーは自発的に発生する窒素欠陥である場合、アクセプタをBe, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hgなどのような族番号2と族番号12の元素を用いて形成させるのが好ましい。

また、C, Si, Ge, Sn, Pb, OとSなどのような族番号14元素と族番号16元素から選べられる少なくとも一つの共活性体元素またはその化合物がNH₃と反応するのを利用するものである。

ドナーとアクセプタからなる一組が光を発する場合は、ドナーをC, Si, Ge, Sn, Pb, O, Sから選べられる元素を用いて形成させるのが好ましく、アクセプタをBe, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hgから選べられる元素を用いて形成させるのが好ましい。

上記蛍光体のバルク単結晶を得るための構成は、アンモノ塩基性 (ammonobasic) を付与する1種または複数のミネライザーを含む超臨界アンモニア溶媒中で化学輸送が起き、窒化物の単結晶成長を得ることができる、アンモノ塩基性結晶成長技術に基づくもので、ZnやCd等の不純物をフィードストックと共

に超臨界アンモニア溶媒中に溶解させ、任意の主面を有する窒化物のシード上に再成長させるものである。

ここで、上記シードとは蛍光体基板を選択的に成長させるものである。

上記結晶成長技術においては、超臨界アンモニア溶液の組成とその濃度、溶解領域と結晶化領域との温度差、温度差に基づく対流速度を制御するバッフルの位置および面積、アンモニアの充填率、シードとフィードストックとの表面積率などが結晶の成長に影響を与えることが見出されているが、本発明によれば、上記溶解領域 1 3 と上記結晶化領域 1 4 間の超臨界溶液の対流速度を、上記管理装置 2 およびに上記溶解領域と結晶化領域との温度差によって設定することができるので、結晶化領域における、超臨界溶液の溶解度をシードに対する過飽和域であって、自発的結晶化が起こらない濃度以下に調節され、シード面に窒化物の結晶を選択的に成長させることができる。

また、アルカリ金属イオンを含む超臨界アンモニア溶液は溶解性に富む。したがって、オートクレーブの内壁に A g、M o、F e または T a からなる金属または合金ライニングが施してあると壁面からの不純物の混入を少なくすることができるので、好ましい。

上記対流管理装置は、溶解領域と結晶化領域とに段階的に温度差を付ける役目をするものである。オートクレーブの内容積の大小、内径と長さとの比とにより形状や面積を異にするが、内断面積の 7 0 % から 9 0 % 程度とし、バッフルの開口率は 3 0 % 以下とするが好ましい。バッフルの位置は成長結晶量によって、上下させるべきであり、オートクレーブ内部の全長の 1 / 3 から 2 / 3 の位置に設置され、上記溶解領域と結晶化領域との比率が必要に応じて調整が可能であるのが好ましい。上記溶解領域に設置されるフィードストックは、溶解領域の半分以下の充填量であるのが好ましく、ガリウムメタルをフィードストックとする場合は、ルツボ内でポリ G a N となって体積が増大するので、溶解領域の 1 / 4 程度とすべきである。

上記対流管理装置 2 が位置する領域は、冷却するように冷却装置 6 を配置すると、上記溶解領域 1 3 と結晶化領域 1 4 との間に所定の温度差を形成するのが容易となり、また、上記結晶化領域の底部流域に冷却可能な冷却装置 1 8 を配置し、

結晶化終了後急速冷却可能とするのが好ましい。

上記オートクレーブの構成によりシード上での成長速度を向上させることができるが、オートクレーブの直径／全長比が $1/15 \sim 1/3$ で、その断面積の上記横型バツフルでの開口率が30%以下とし、シード上での成長速度が $10 \mu\text{m}/\text{hr}$ 以上とするのが適当である。

図面の簡単な説明

図1は、 $T=400^\circ\text{C}$ と $T=500^\circ\text{C}$ において、圧力とカリウムアミド ($\text{KNH}_2 : \text{NH}_3 = 0.07$) を含有する超臨界アンモニア内のGaN溶解度の関係を表すグラフである。

図2は、本発明において、 $p = \text{const.}$ における、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化と溶解工程と結晶化工程の変化の相応関係を表すグラフである。

図3は、本発明において、 $T = \text{const.}$ における、時間経過によるオートクレーブ内の圧力変化と、溶解工程および結晶化工程の変化の相応関係を表すグラフである。

図4は、本発明で使用するオートクレーブと炉ユニットの断面図である。

図5は、窒化物のバルク単結晶を生産する設備の概要図である。

図6は、実施例における、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化と溶解工程と結晶化工程の変化の相応関係を表すグラフである。

図7は、超臨界法で得られた蛍光体を紫外線で励起した後のホトルミネセンスのスペクトルである。

図8は、超臨界法で得られた蛍光体を電子ビームで励起した後のカソードルミネセンスのスペクトルである。

図9は、超臨界法で得られた蛍光体のX線回折図である。

図10は、超臨界法で得られた蛍光体の分光反射率を表す曲線である。

図11は本発明にかかる蛍光体基板上に形成された第1の発光素子の断面図である。

図12は本発明にかかる蛍光体基板上に形成された第2の発光素子の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

窒化物の単結晶を生産する設備は、対流管理装置 2 を備えた超臨界溶媒を生成するオートクレーブ 1 及びオートクレーブに配置される加熱装置 5 および冷却装置 6 を備えた 1 台または数台の炉ユニット 4 で構成される。炉ユニットにはオートクレーブの結晶化領域に相当する、加熱装置 4 を備えた高温領域 1 4 とオートクレーブの溶解領域に相当する、加熱装置を備えた低温領域 1 3 がある。または加熱・冷却装置を備えた高温領域と加熱・冷却装置を備えた低温領域を有する炉ユニットも利用できる。上記の対流管理装置とは、結晶化領域と溶解領域を区分するように、中心あるいは周囲に間隔のある横型バッフルの一枚または数枚で造ることができる。オートクレーブ内にフィードストックを溶解領域に配置し、シードを結晶化領域に配置する。溶解領域と結晶化領域間の超臨界溶液の対流は前記の装置によって管理される。溶解領域は横型バッフルの上位に、結晶化領域は横型バッフルの下位に位置する。

図 4、図 5 は本発明に係るバルク単結晶生産設備を示す。この設備の主な部分は超臨界溶媒を生成するオートクレーブ 1 とオートクレーブ 1 の中にある超臨界溶液内の化学輸送を可能とする管理装置 2 で構成されている。上記のオートクレーブ 1 を加熱措置 5 または冷却装置 6 を備えた炉（2 台）ユニット 4 の室内 3 に投入し、炉ユニット 4 に対して一定の位置を保つために、ボルトの固定装置 7 で固定する。炉ユニット 4 を炉床 8 に設置し、炉ユニット 4 と炉床 8 の周囲に巻かれたスチールテープ 9 で固定される。炉床 8 と炉ユニット 4 を回転台 1 0 に設置し、特定の角度でピン固定装置 1 1 で固定することによって、オートクレーブ 1 内の対流種類と対流速度を管理することができる。炉ユニット 4 に投入されたオートクレーブ 1 内の超臨界溶液の対流を、結晶化領域 1 4 と溶解領域 1 3 を区分し、オートクレーブ断面積のおよそ 7 0 % の横型バッフル 1 2 で構成される対流管理装置 2 によって設定する。その位置は全長のおよそ半分に配置する。オートクレーブ 1 内の両領域の温度を、炉ユニット 4 に設置された制御装置 1 5 によって、1 0 0 °C ~ 8 0 0 °C の範囲内に設定する。炉ユニット 4 の低温領域に相当するオートクレーブ 1 内の溶解領域 1 3 は、横型バッフル 1 2 の上位に位置され、その領域 1 3 内にフィードストック 1 6 を配置する。その充填量は溶解領域の約

1 / 2 を占めるようにする。ガリウムメタルを用いる場合はるつぼ容積が溶解領域の約 1 / 2 となるようにする。炉ユニット 4 の高温領域に相当するオートクレーブ内の結晶化領域 1 4 は横型バツフル 1 2 の下位に位置する。この領域 1 4 にシード 1 7 が配置されるが、その配置の位置を対流の上流と下流が交差する場所の下位に設定し、炉底部やや上方に配置される。上記対流管理装置 2 が位置する領域は、冷却するように冷却装置 6 - 1 を配置する。これにより、上記溶解領域 1 3 と結晶化領域 1 4 との間に所定の温度差を形成する。上記結晶化領域の底部流域に冷却可能な冷却装置 6 - 2 を配置し、結晶化終了後急速冷却可能とし、結晶成長後炉内の冷却時に結晶が極力溶解しないようにする。

実施された研究結果によると、G a N は、アルカリ金属あるいはその化合物 (K N H ₂ 等) を含有する N H ₃ において、良い溶解度を示す。図 1 のグラフでは、超臨界溶媒内の G a N の溶解度は 4 0 0 ° C と 5 0 0 ° C の温度と圧力との関数として表示されたが、この溶解度はモル% : $S_m \equiv \{G a N_{\text{溶媒}} : (K N H_2 + N H_3)\} \times 100\%$ と定義する。この場合の溶媒とは、モル比 $X \equiv K N H_2 : N H_3$ が 0.07 となる超臨界アンモニア溶液である。溶解度 S_m は温度、圧力およびミネライザーのモル比の関数として $S_m \equiv S_m(T, p, x)$ で表され、微小変化 ΔS_m は次の式で表される。

$$\Delta S_m \approx (\partial S_m / \partial T)_{p,x} \Delta T + (\partial S_m / \partial p)_{T,x} \Delta p + (\partial S_m / \partial x)_{T,p} \Delta x$$

ここで、 $(\partial S_m / \partial T)_{p,x}$ 等の係数は溶解度の温度、圧力およびミネライザーのモル比係数 (coefficient) を示す。

前記のグラフによると、溶解度は圧力の増加関数であり、温度の減少関数である。この関係を利用し、溶解度の高い条件で窒化物の溶解を行い、溶解度が低い条件で結晶させることによって、G a N のバルク単結晶を成長することができる。この負の温度勾配は、温度差が生じた場合において窒化物の化学輸送が低温の溶解領域から高温の結晶化領域へ行われることを意味する。また、他のガリウム化合物も金属ガリウムも G a N 錯体の供給源として使用できることが明らかになった。

たとえば、上記の成分からなる溶媒に最も簡素な原料である金属ガリウムを始め、G a 錯体を投与できる。次に、加熱などのような条件変化を適切に行い、窒化物に対して過飽和溶液をつくることによって、シード面に結晶が成長する。本

発明は、シード面に窒化物のバルク単結晶の成長を可能にし、G a N結晶からなるシード上にバルク単結晶層として得られるG a Nの化学量論的な成長に繋がる。

前記の単結晶は、アルカリ金属イオンを含有する超臨界溶液内に成長されるので、得られた単結晶も0.1 p p m以上のアルカリ金属を含む。また、設備の腐食を防ぐ超臨界溶液の塩基性を保持するために、意図的に溶媒にハロゲン物質を投与しないのである。本発明の方法によって、0.001~0.5のG aをA lまたはI nで置き代えることができる。成分を柔軟に変更できることによって、得られる窒化物の格子定数を調整することが可能である。更に、G a Nのバルク単結晶に濃度 $10^{17} \sim 10^{21} / \text{cm}^3$ のドナー (C, Si, Ge, Sn, Pb, O, S等)、アクセプター (Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg等)、磁気物質 (Mn, Cr等) をドーピングすることができる。ドーピングによって窒化物の光学・電気・磁気特性が変えられる。その他の物理的な特性において、成長されたG a Nのバルク単結晶表面の欠陥密度が $10^6 / \text{cm}^2$ 以下、好ましくは $10^5 / \text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $10^4 / \text{cm}^2$ 以下である。また、(0002)面に対するX線の半値幅は600 arcsec以下、好ましくは300 arcsec以下、より好ましくは60 arcsec以下である。最良のバルクG a N単結晶は、欠陥密度が約 $10^4 / \text{cm}^2$ 以下、表面(0002)に対するX線測定の半値幅が60 arcsec以下で成長することができる。

(結晶化領域と溶解領域の温度差)

上記構成においては、オートクレーブ内に溶解領域と結晶化領域という2つの領域を同時形成する場合は、シードに対する超臨界溶液の過飽和の管理を溶解温度と結晶化温度の調整によって行われるのが好ましい。そして、結晶化領域の温度を400~600℃の温度に設定するのが制御が容易であり、オートクレーブ内に溶解領域と結晶化領域の温度差を150℃以下、好ましくは100℃以下に保持するのが、制御が容易である。また、シードに対する超臨界溶液の過飽和調整はオートクレーブ内に低温の溶解領域と高温の結晶化領域を区分するバッフルを1または複数設け、溶解領域と結晶化領域の対流量を調整により行われるのがよい。さらに、オートクレーブ中に特定の温度差を有する溶解領域と結晶化領域という2つの領域を形成する場合は、シードに対する超臨界溶液の過飽和調整は、

シードの総面積を上回る総面積を有するフィードストックを利用するのがよい。

なお、本発明は、アンモノ塩基性 (ammono-basic) を付与する 1 種または複数のミネライザーを含む超臨界アンモニア溶媒中で化学輸送が起き、窒化物の単結晶成長を得る、アンモノ塩基性結晶成長技術を利用するものであり、本件発明
5 において使用される以下の用語は、以下の本件明細書で定義された意味に解すべきである。

(窒化物)

窒化物の蛍光体基板とは、少なくとも構成要素として少なくとも窒素原子を含む化合物で、前記蛍光体基板である窒化物の一般式は $XN:Y$ 又は $XN:Y, Z$ で示
10 される。X とは B、Al、Ga と In から選べられる少なくとも一つの元素であり、Y とは Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd と Hg から選べられる少なくとも一つの元素であり、Z とは C、Si、Ge、Sn、Pb、O と S から選べられる少なくとも一つの元素である。また、上記 XN は、 $Al_x Ga_{1-x-y} In_y N$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$) で表わすことができ、少なくとも二元化合物 GaN、AlN、三元化合物 AlGa_{1-x-y}In_yN および 4 元化合物 AlInGa_{1-x-y-z}N を含み得る。
15

上記窒化物の蛍光体基板は、MOCVD または HVPE 等のエピ成長方法により得られる LED 又は LD のような発光素子と組み合わせることで LED や LD からの発光波長を変換して新たな光源を形成することができる窒化物単結晶基板を意味する。

(前駆物質)

窒化物の前駆物質とは、B、Al、Ga と In から選べられる金属、要すればアルカリ金属、XIII 族元素、窒素および／又は水素を含む物質またはその混合物であ
20 って、金属単体、その合金または金属間化合物、その水素化物、アミド類、イミド類、アミドイミド類、アジド類であって、以下に定義する超臨界アンモニア溶媒に溶解可能な窒化物を形成できるものをいう。
25

(フィードストック)

フィードストックとは、目標窒化物あるいはその前駆物質をいう。本発明方法はアンモノ塩基性反応に基づくものであるが、フィードストックが HVPE で形成された GaN、AlN または化学反応で形成された GaN、AlN で、塩素を

本来的に含むものであってもアンモノ塩基性超臨界反応を害しない限り問題はない。フィードストックとして超臨界アンモニア溶媒に対し平衡反応で溶解する窒化物と超臨界アンモニア溶媒に対し不可逆的に反応するガリウム又はアルミニウム金属との組み合わせを用いる事ができる。

- 5 前記の窒化物としては窒化ガリウムを用いると結晶化の反応制御が容易である。その場合は、シードとして同一の窒化物単結晶を用いるのが好ましい。GaNに対するフィードストックとしてはフラックス法で得られるGaN、HVPE法等の気相成長法で得られるGaN、Ga金属の超臨界アンモニア中での多結晶化されたポリ窒化ガリウムを使用することができる。

10 (超臨界アンモニア溶媒)

- 超臨界溶媒は以下のように定義され、NH₃ またはその誘導体を含み、ミネラライザーとしてアルカリ金属イオン、少なくともナトリウムまたはカリウムのイオンを含有する。超臨界アンモニア溶媒とは、少なくともアンモニアを含み、窒化物を溶解させるための1種または複数のアルカリ金属イオン、好ましくは更に
- 15 アルカリ土類金属イオンを含むものという。

(ミネラライザー)

- ミネラライザーとは、超臨界アンモニア溶媒に窒化物を溶解させるための1種または複数のアルカリ金属イオンを供給するものをいう。ミネラライザーはアルカリ金属またはアルカリ金属イオンを超臨界アンモニア溶媒中で与えるアルカリ
- 20 金属化合物の形で投与され、純度の点からするとアルカリ金属アジド (NaN₃, KN₃, LiN₃, CsN₃)、アルカリ金属アミド (LiNH₂, KNH₂, NaNH₂, CsNH₂)、アルカリ金属イミド (Li₂NH, K₂NH, Na₂NH, Cs₂NH)、アルカリ金属 (Na, K, Li, Cs)、アルカリ金属水素化物 (LiH, KH, NaH, CsH,)、その他にはLi₃N, K₃N, Na₃N,
- 25 Cs₃N等の化合物の形態で投与されるのが好ましいが、必要に応じて上記アルカリ金属とアルカリ金属化合物を併用して投与する事ができる。超臨界溶媒内のアルカリ金属イオンの濃度はフィードストック及び窒化物の特定溶解度を確保できるように調整され、超臨界溶液内の他の成分に対するアルカリ金属イオンのモル比は1:200~1:2であるが、好ましくは1:100~1:5、より好ま

しく1:20~1:8の範囲以内に管理するのがよい。アルカリ金属イオンは2種以上を混合させて用いることにより単独で用いる場合に比して結晶成長速度または結晶品質を向上させることができる。また、必要に応じてアルカリ土類金属、例えばMg, Zn, Cdを併用することができる。さらに、超臨界アンモニアで
5 の塩基性反応を阻害しない範囲で、中性物質（アルカリ金属ハライド）、酸性物質（アンモニウムハライド）が併用されることがある。

（フィードストックの溶解）

フィードストックの溶解とは、上記フィードストックが超臨界溶媒に対し溶解性窒化物、例えばガリウム又はアルミニウム錯体化合物の形態をとる可逆性または非可逆性の過程をいう。ガリウム錯体化合物とは NH_3 又はその誘導体 NH_2^- 、 NH^{2-} のような配位子がガリウムを配位中心として取り囲む錯体化合物を意味する。
10

（超臨界アンモニア溶液）

超臨界アンモニア溶液とは、上記超臨界アンモニア溶媒とフィードストックの溶解から溶解性ガリウム又はアルミニウム化合物を生ずることを意味する。我々は実験により、十分な高温高压では固体の金属窒化物と超臨界溶液との間に平衡関係が存在するのを見出しており、したがって、溶解性窒化物の溶解度は固体の窒化物の存在下で上記溶解性ガリウム又はアルミニウム化合物の平衡濃度と定義することができる。かかる工程では、この平衡は温度および／または圧力の変化によりシフトさせることができる。
15
20

（溶解度）

溶解度の負の温度係数とは、他の全てのパラメータを保持するとき溶解度が温度の減少関数（monotonically decreasing function）で表されることを意味し、同様に、溶解度の正の圧力係数とは、他の全てのパラメータを保持するとき溶解度が圧力の増加関数で表されることを意味する。我々の研究では、超臨界アンモニア溶媒における、例えば、窒化物の溶解度は少なくとも300から550℃に渡る温度領域、そして1から5.5 Kbarの圧力範囲で負の温度係数および正の圧力係数として現れる事を見出している。したがって、例えば、図2に示すように、8日間炉内温度を400℃に保持してフィードストックを溶解させた（溶解
25

工程) 後、炉内温度を 500°C に保持することにより溶解した窒化ガリウムを析出させて結晶化させることができる(結晶化工程)。また、図3に示すように炉内圧力を2日間、 3.5 kbar に挙げてフィードストックを溶解させた(溶解工程) 後、炉内圧力を 2 kbar に下げて溶解した窒化ガリウムを析出させて結晶化させることができる(結晶化工程)。

(過飽和: oversaturation)

窒化物に対する超臨界アンモニア溶液の過飽和とは、上記超臨界アンモニア溶液中での可溶性ガリウム又はアルミニウム化合物の濃度が平衡状態の濃度、すなわち溶解度より高い事を意味する。閉鎖系では窒化物の溶解の場合、このような過飽和は溶解度の負の温度係数または正の圧力係数に従い、温度の増加または圧力の減少により到達させることができる。

(化学輸送: chemical transport)

超臨界アンモニア溶液における窒化物の化学輸送とは、フィードストックの溶解、可溶性窒化物の超臨界アンモニア溶液を通しての移動、過飽和超臨界アンモニア溶液からの窒化物の結晶化を含む、連続工程をいい、一般に化学輸送工程は温度勾配、圧力勾配、濃度勾配、溶解したフィードストックと結晶化した生成物の化学的又は物理的に異なる性質などの、ある駆動力により行われる。本件発明方法により窒化物のバルク単結晶をえることができるが、上記化学輸送は溶解工程と結晶化工程を別々の領域で行い、結晶化領域を溶解領域より高い温度に維持することにより達成するのが好ましい。

(シード: Seed)

シードとは本件明細書の中で例示してあるが、窒化物の結晶化を行う領域を提供するものであり、結晶の成長品質を支配するので、成長させる結晶と同質で、品質の良いものが選ばれ、欠陥密度 $10^5/\text{cm}^2$ 以下であるのが好ましい。また、フラックス法、高圧法で得られるナチュラルシード、バルク単結晶から切り出したA面、M面、R面シードを使用することもできる。また、Siをドーピングしてn型導電性を示すシード面を有するシードを利用することもできる。このようなシードはHVPE又はMOCVD等の気相成長法により窒化物を成長させたものであって、成長中にSiを $10^{16} \sim 10^{21}/\text{cm}^3$ ドーピングしてn型導電性をもた

せたものである。AlN又はGaN基板の片面に別の蛍光体層を形成し、他方の面をシード面とした積層シードを使用することができる。複数の蛍光体層を必要とする場合に利用できる。

(自発成長: Spontaneous crystallization)

- 5 自発成長（自発的結晶化）とは、過飽和の超臨界アンモニア溶液から窒化物の核形成及び成長がオートクレーブ内でいずれのサイトにも起こる、望ましくない工程をいい、シード表面での異なる方向性の成長（disoriented growth）を含む。

(発光素子)

- 10 上記蛍光体基板上に設ける発光素子としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶比によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることでより出力を向上させることもできる。本発明において発光素子は、蛍光体基板を効率よく励起可能な発光波長を発光できる発光層を有する半導体発光素子が好ましい。また、本発明は発光層に発光波長の誤差がある場合でも、紫外領域を発光層の発光波長領域とすれば、蛍光体基板で波長変換されて放出される光りを一定波長で得ることができる。さらに、上記蛍光体基板からの放出光を別の蛍光体から放出される光りの一部と混合させ白色系に発光することもできる。

- 20 (別の蛍光体)

- 別の蛍光体とは、特に粉体、基板を限定せず、蛍光体基板と補完しあって好ましい白色光源が形成できるように選ばれる。例えば、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素により賦活される、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の第IV族元素と、Nと、を含む窒化物蛍光体が挙げられる。

(選択的析出: Selective crystallization)

シードへの選択的結晶析出化とは、実質的に自発的成長なく、結晶化がシード

上で行われる工程をいう。バルク単結晶の成長には欠かせない実現すべき工程であり、本件発明方法の1つでもある。

(フィードストック: Feedstock)

5 また、本発明で使用するペレットとは粉末を成形し、招請して密度を70%以上にしたものをいい、密度の高い方が好ましい。一旦形成した粉末を使用してもよいし、超臨界アンモニア溶液中の溶解領域に位置するルツボ内で、例えばガリウム金属から窒化ガリウムを形成するように、金属から金属窒化物の多結晶を一旦形成し、再溶解して結晶化させるようにすることもできる。

(反応温度及び圧力)

10 なお、本件発明の実施例ではオートクレーブ内の温度分布は超臨界アンモニアの存在しない、空のオートクレーブで測定したもので、実際の超臨界温度ではない。また、圧力は直接測定をおこなったか最初に導入したアンモニアの量およびオートクレーブの温度、容積から計算により決定したものである。

(実施例)

15 直径40mm、長さ480mm ($D/L=1/12$) の内容積585cm³の高圧オートクレーブ1 (図9) の溶解領域13に、ルツボに入れたGaNからなるフィードストックを30g配置し、結晶化領域14にHVPE法で得られたサイズ1inchΦのGaNシードを配置する。更に、純度6Nの金属ガリウム1.2gと金属亜鉛1.2gとミネライザーとして純度3Nの金属リチウムを7g
20 (金属ナトリウムの場合は23g) 加え、次にアンモニア(5N)を238g投与し、オートクレーブ1を密閉する。このオートクレーブ1を炉ユニット4に入れて、3日間200℃までに加熱する。

そして、溶解領域13の温度を425℃までに上昇させ、結晶化領域14の温度を525℃までに増加させる。得られる圧力は約2.5kbarである。この
25 状態のオートクレーブを更に28日間放置する(図6)。工程の結果として、溶解領域13のフィードストックの一部が溶解し、結晶化領域14のHVPE・GaNシードの上にGaN:Znが成長する。

上記で得られた結晶を基板として用いるために下記の工程を行った

1) HVPE・GaNシード上に成長した単結晶を、加熱炉内に配置し、1～5

時間、600～900℃、若干の酸素を含む窒素雰囲気、アニール処理を行う。

2) 次に、タカトリ (株) のワイヤーソーにサンプルを設置する、設置する際にはサンプルにオフアングルを形成するため、1°以下傾けて設置する。その後ダイアスラリーを用いて切断し、0.05～0.2度のオフ角のサンプルを得る。

5 3) 次に切断後のサンプルを加熱炉内に設置し、1～5時間、600～900℃、若干の酸素を含む窒素雰囲気、再度アニール処理を行う (これをGaN:Zn蛍光体基板と呼ぶ)。

4) 次に、研磨用のブロック上に接着剤にてGaN:Zn蛍光体基板を貼り付け、ロジテック社の研磨機にそのブロックを設置し、片面ずつ削る。削った際の条件はダイアスラリー及びPH3～6またはPH9～11のコロイダルシリカまたはアルミナ溶液を用い、最終面10Å以下の粗さに仕上げる。

5) その後、HVPE法にてGaN基板表面に数μm以下のGaNまたはAlGaNのキャップ層を、次の条件で形成し、テンプレートとする。

15 HVPE条件：反応温度：1050℃、反応圧力：常圧、
アンモニア分圧0.3atm、GaCl分圧 1×10^{-3} atm、
水素キャリアガス

必要に応じ、6) 研磨後ミネライザーを含まない超臨界アンモニア中に200℃で1日保持し、表面不純物除去を行った。

20 得られた蛍光体基板に波長365nmの紫外線を当て、ルミネセンスのスペクトルを測るとピーク波長は400～480nmの波長範囲となる。

7) その後、紫外発光LED素子を、上記蛍光体基板101上に形成する。以下に窒化物半導体102の条件を示す。

25 アンドープGaN層を膜厚5μm、n型クラッド層を膜厚400ÅでSiドープ $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ (Siのドープ量： $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$)、活性層を膜厚200ÅのSiドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ /膜厚70Åの $\text{In}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ /膜厚40ÅのSiドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ /膜厚70Åの $\text{In}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ /膜厚40ÅのSiドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ を合計膜厚420Åで形成する。次に、p型クラッド層を膜厚600ÅでMgドープ $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 、p型コンタクト層を膜厚0.1μmでMgドープ $\text{Al}_{0.04}\text{G}$

$a_{0.96}N$ (Mgのドーパ量: $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$)、膜厚 $0.02 \mu\text{m}$ で Mg
ドーパ $Al_{0.01}Ga_{0.99}N$ (Mgのドーパ量: $2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$) で形成す
る。

以上より得られるLED素子(図11)は、同一面側にn電極及びp電極を形
成する。このLED素子は順方向電流20mAにおいて、373nmの紫外発光
を示し、出力4.2mW、Vfは3.5Vとなる。また、蛍光体基板により波長
変換されて460nmの発光装置を得ることができる。該発光装置は光り取り出
し面を蛍光体基板側とするフリップチップ型であることが好ましい。

本発明に係る蛍光体の分光反射率は高く、吸光係数が低いので、効率的に光
を発光できる。

実施例2

実施例1で得られた発光装置をフリップ型にして、別の蛍光体を備えた発光素
子を形成する。ここで、別の蛍光体とは上記蛍光体基板の光り取り出し面上部に
コーティングするものや、蛍光体を混入させた樹脂をモールドすることで形成さ
れる。本実施例では、実施例1で得られた発光装置(101、102)をフリッ
プ型にして、 $(Ca_{0.97}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$ で表される窒化物蛍光体層10
3を発光素子の蛍光体基板の光り取り出し面上部にスプレーコーティングやスク
リーン印刷でコーティングすることで、白色光源を得ることができる(図12)。

実施例3

実施例1で得られた発光装置をフリップ型にして、セリウムで賦活されたイッ
トリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体(Y-Gd-Al-O:Ce)
を蛍光体として用い、発光素子の基板上部にスプレーコーティングやスクリ
ーン印刷でコーティングすることにより白色光源を得る。

実施例4

実施例1で得られた発光装置において、Bを添加した $Ca_2Si_5N_7:Eu$ の
窒化物蛍光体を発光素子の基板上部にコーティングすることで、白色光源を得る
ことができる。

実施例5

実施例1で得られた発光装置において、 $(Ca_{0.97}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$ 、セ

リウムで賦活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体
(Y-Gd-Al-O:Ce) を発光素子の基板上部にコーティングすることで、
白色光源を得ることができる。

5 産業上の利用の可能性

超臨界アンモニア溶液から高品質の窒化物の蛍光体基板を製造し、該基板を備えた発光素子を得ることができる。

請求の範囲

1. 超臨界アンモニア法を用いて形成された族番号13 (IUPAC 1989) 元素を少なくとも一つ含有する、一般式： XN で表される窒化物 (X はB, Al, GaとInから選べられる少なくとも一つの元素である)、一般式： $HN:Y$ で表される窒化物 (X はB, Al, GaとInから選べられる少なくとも一つの元素であり、 Y とはBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, CdとHgから選べられる少なくとも一つの元素である) 又は一般式： $HN:Y, Z$ で表される窒化物 (X はB, Al, GaとInから選べられる少なくとも一つの元素であり、 Y とはBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, CdとHgから選べられる少なくとも一つの元素であり、 Z とはC, Si, Ge, Sn, Pb, OとSから選べられる少なくとも一つの元素である) からなる蛍光体基板。

2. 成長基板上にn型窒化物半導体層と窒化物半導体からなる活性層、p型窒化物半導体層とを有する発光素子において、

上記成長基板が、超臨界アンモニア法を用いて形成された族番号13 (IUPAC 1989) 元素を少なくとも一つ含有する、一般式： XN で表される窒化物 (X はB, Al, GaとInから選べられる少なくとも一つの元素である)、一般式： $XN:Y$ で表される窒化物 (X はB, Al, GaとInから選べられる少なくとも一つの元素であり、 Y とはBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, CdとHgから選べられる少なくとも一つの元素である) 又は一般式： $XN:Y, Z$ で表される窒化物 (X はB, Al, GaとInから選べられる少なくとも一つの元素であり、 Y とはBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, CdとHgから選べられる少なくとも一つの元素であり、 Z とはC, Si, Ge, Sn, Pb, OとSから選べられる少なくとも一つの元素である) からなる蛍光体基板であることを特徴とする発光素子。

3. 前記発光素子は、前記蛍光体基板上に、少なくとも1以上の蛍光体層を有することを特徴とする請求項2記載の発光素子。

4. 前記発光素子が、同一面側に形成された正、負一対の電極を具備したフリップチップ型発光装置を形成することを特徴とする請求項2乃至3記載の発光素子。

5. 超臨界溶媒を生成するオートクレーブ1と、対流管理装置2と、加熱装置5および冷却装置6を備えた炉ユニット4を用い、

上記加熱装置5および/または冷却装置6によりオートクレーブ内を所定の温

度勾配を持つように調整され、

上記対流管理装置 2 は、中心および／またはオートクレーブ内壁との間に間隔を有する横型バッフル 1 2 の一枚又は数枚で構成し、バッフル上位にフィードストック 1 6 を配置する溶解領域 1 3 を、バッフル下位にシード 1 7 を配置する結晶化領域を形成するように配置し、

上記溶解領域 1 3 と上記結晶化領域 1 4 間の超臨界溶液の対流速度を、上記管理装置 2 の開度およびに上記溶解領域 1 3 と結晶化領域 1 4 との温度差によって設定し、アンモニアと少なくともアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒の中に窒化物が溶解し、溶解度が負の温度係数を有する超臨界溶液を、上記溶解領域 1 3 からシードの配置された結晶化領域 1 4 に上記対流管理装置 2 を介して供給し、所定の温度に上昇させて超臨界溶液の溶解度をシードに対する過飽和域であって、自発的成長が起こらない濃度以下に調節してオートクレーブ内に配置されたシード面に窒化物の結晶を選択的に成長させることを特徴とする蛍光体バルク単結晶の製造方法。

6. オートクレーブの直径／全長比が $1/15$ から $1/3$ で、その断面積の上記横型バッフルでの開口率が 30% 以下で、シード上での成長速度が $10\text{ }\mu\text{m/h}$ r 以上である請求項 5 記載の製造方法。

7. ミネライザーとして Li, Na または K の少なくとも 1 種と、Mg または Ca の少なくとも 1 種を使用する請求項 5 記載の方法。

要 約 書

- 少なくとも族番号13 (IUPAC 1989) 元素を一つ含有し、窒化物の一般式は XN , $XN:Y$, 又は $XN:Y, Z$ で、 X とはB, Al, GaとInから選べられる少なくとも一つの元素である、または一般式の $HN:Y$ で、 X とはB, Al, GaとInから選
- 5 べられる少なくとも一つの元素であり、 Y とはBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, CdとHgから選べられる少なくとも一つの元素であり、または一般式の $HN:Y, Z$ で、 X とはB, Al, GaとInから選べられる少なくとも一つの元素であり、 Y とはBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, CdとHgから選べられる少なくとも一つの元素であり、 Z とはC, Si, Ge, Sn, Pb, OとSから選べられる少なくとも一つの元素である蛍光体基板を有す
- 10 る発光素子である。上記蛍光体基板を超臨界アンモニアを用いて製造し、この上に発光素子を気相成長で形成し、白色光等を放出する波長分布や歩留まりのよい発光素子を得ることができる。

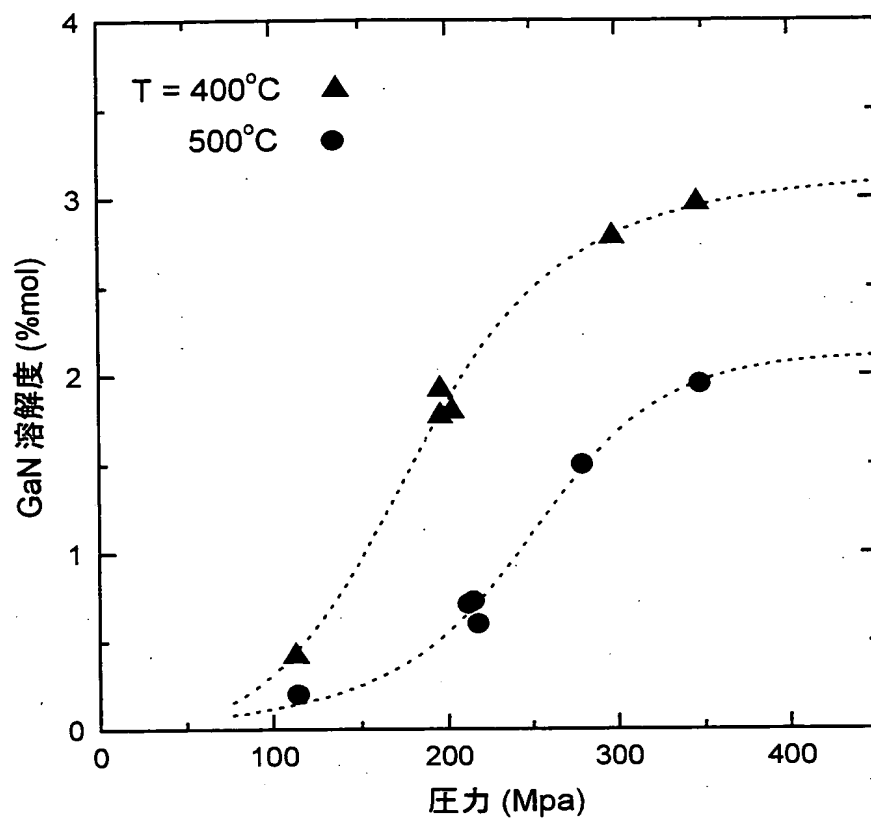


Fig. 1

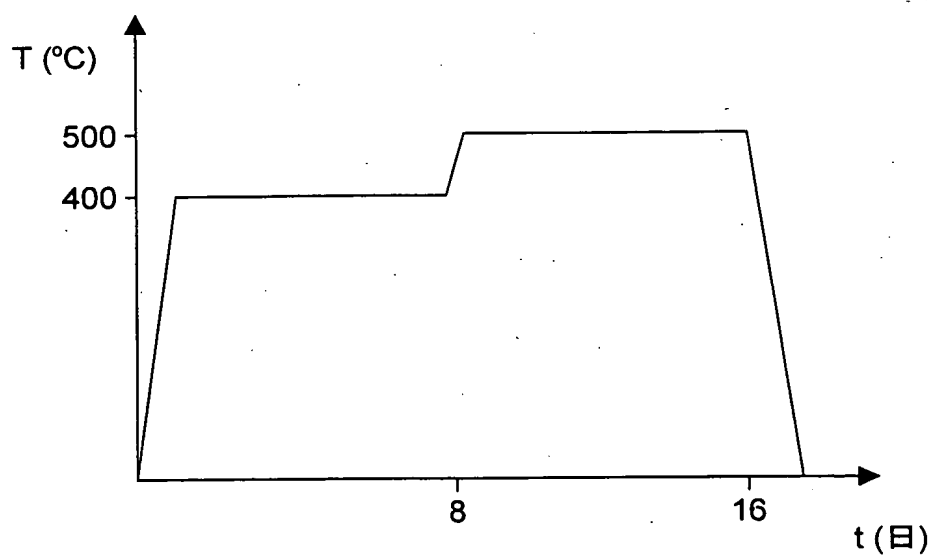
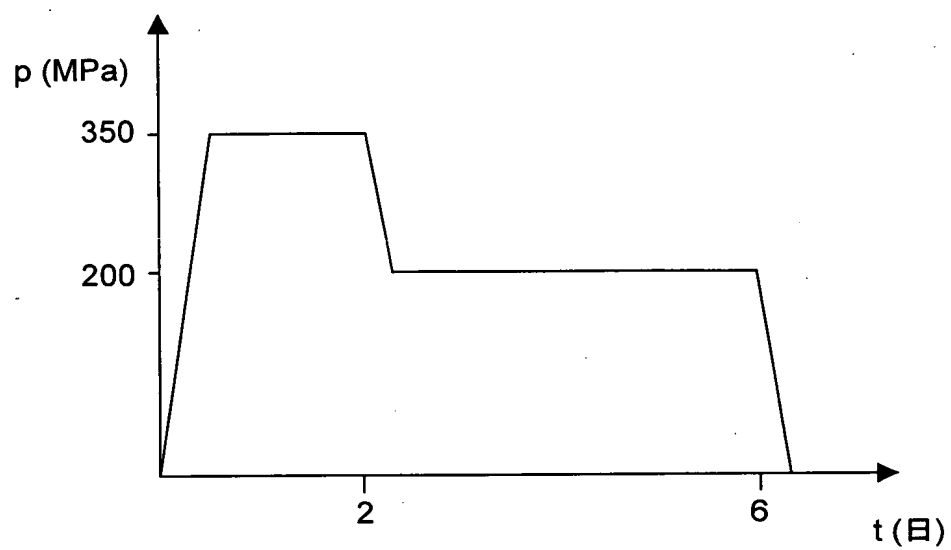


Fig. 2

**Fig. 3**

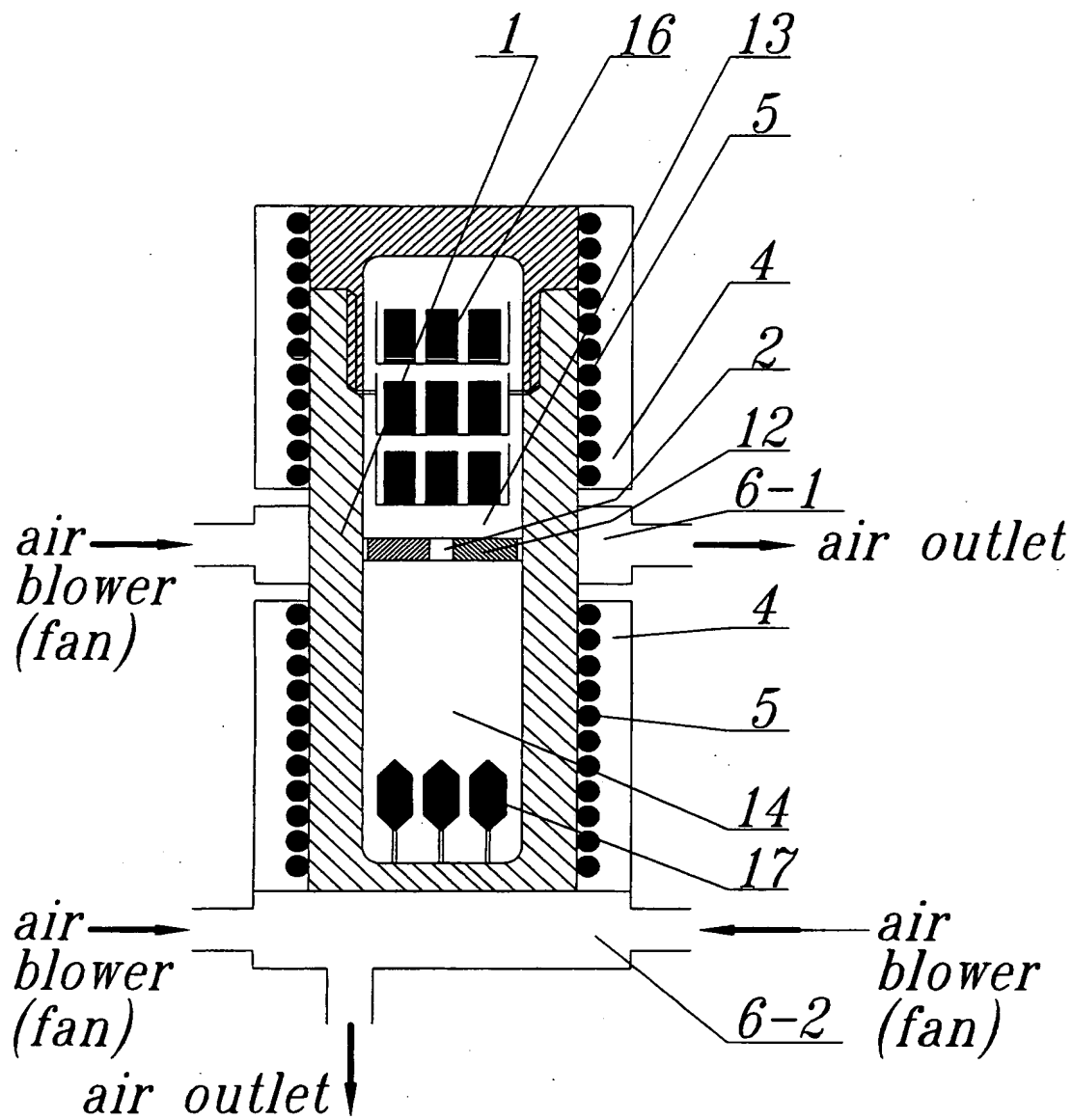
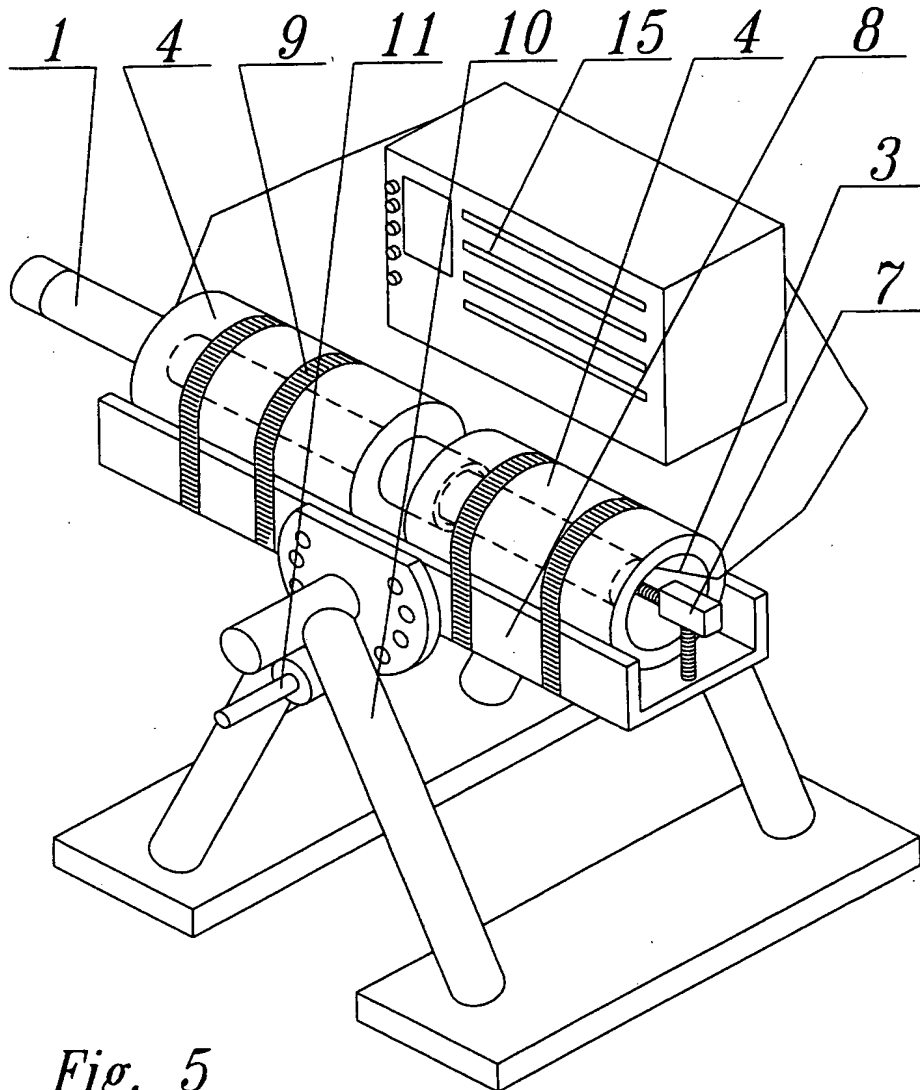


Fig. 4

*Fig. 5*

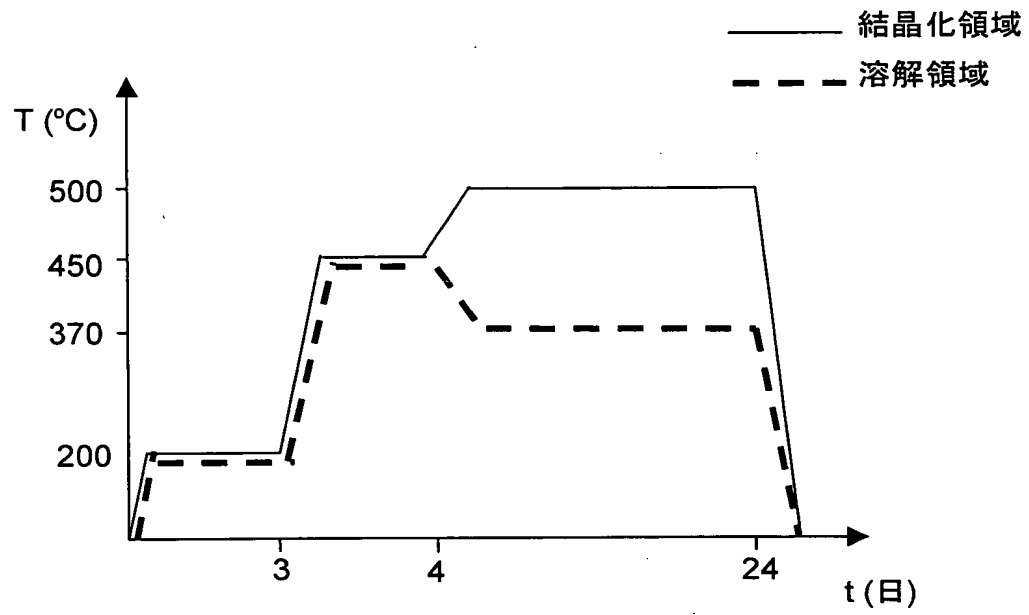
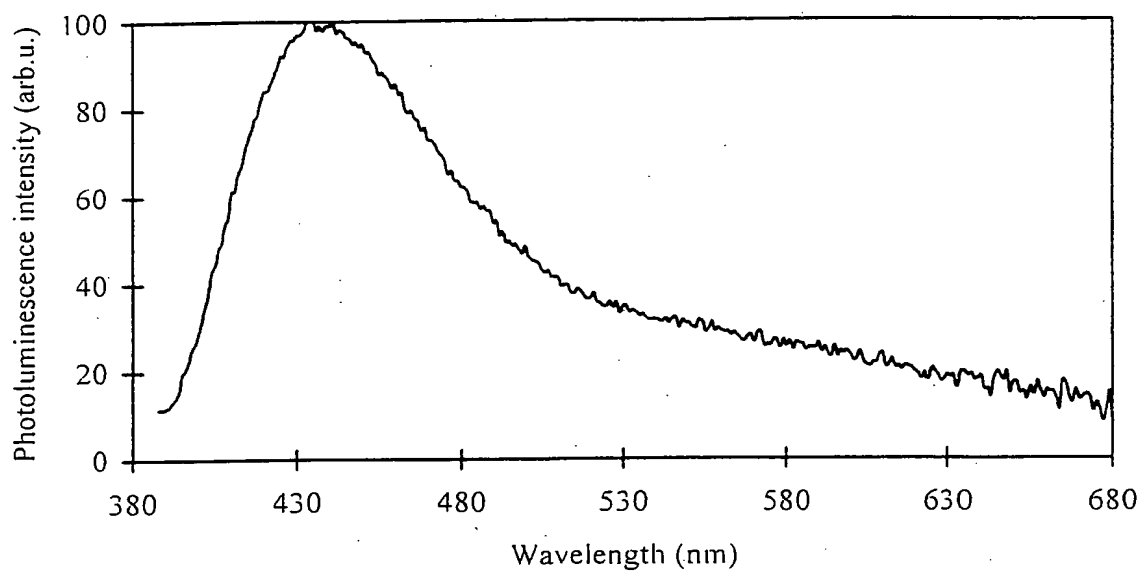
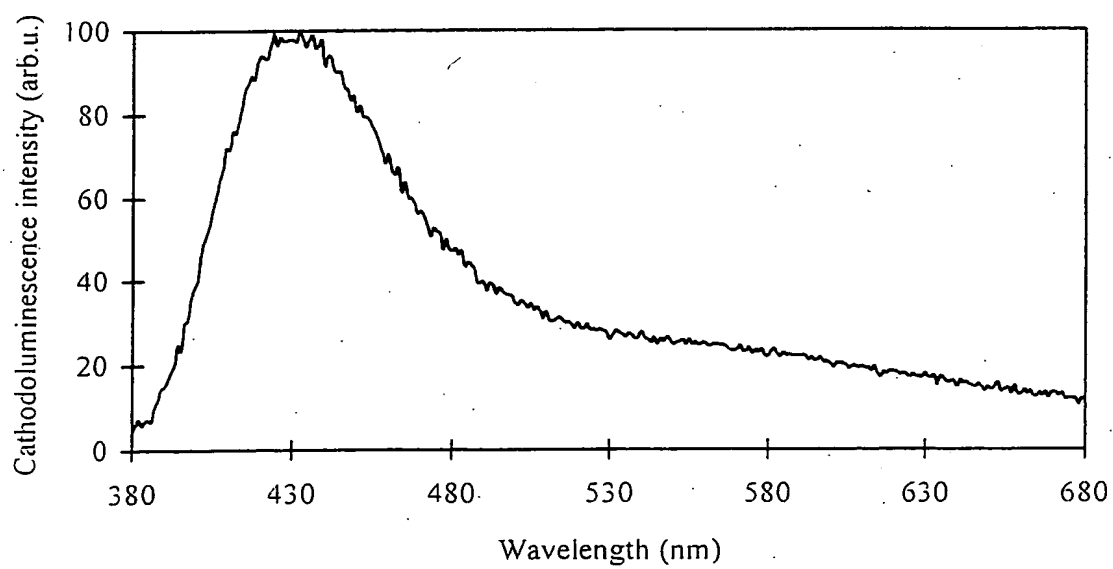


Fig. 6

6/8

**Fig. 7****Fig. 8**

7/8

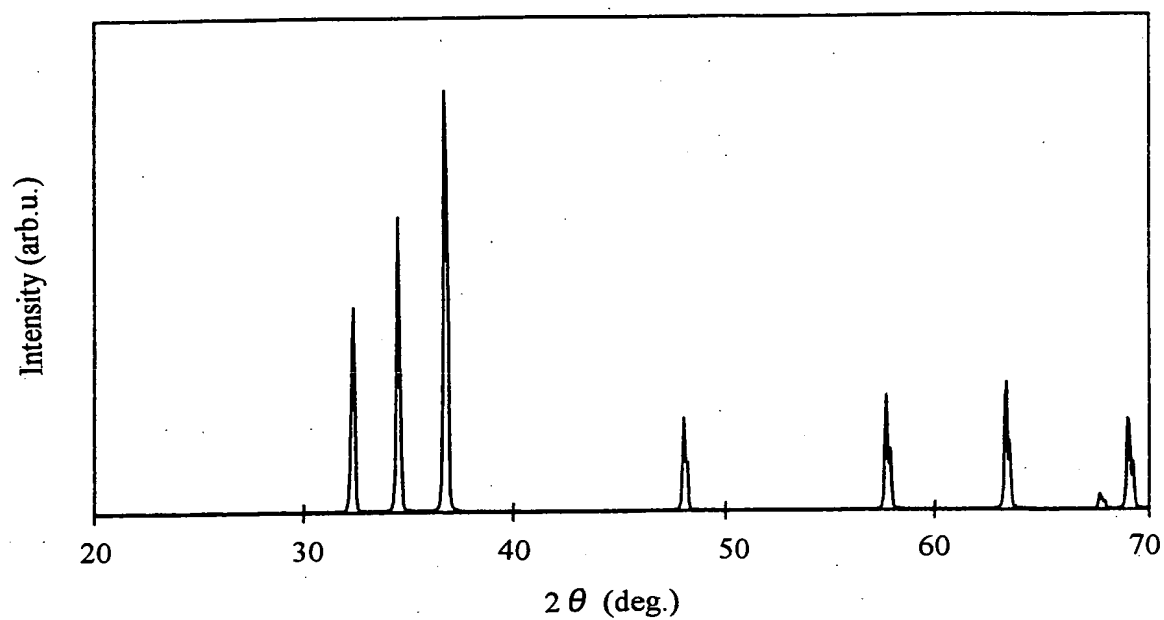
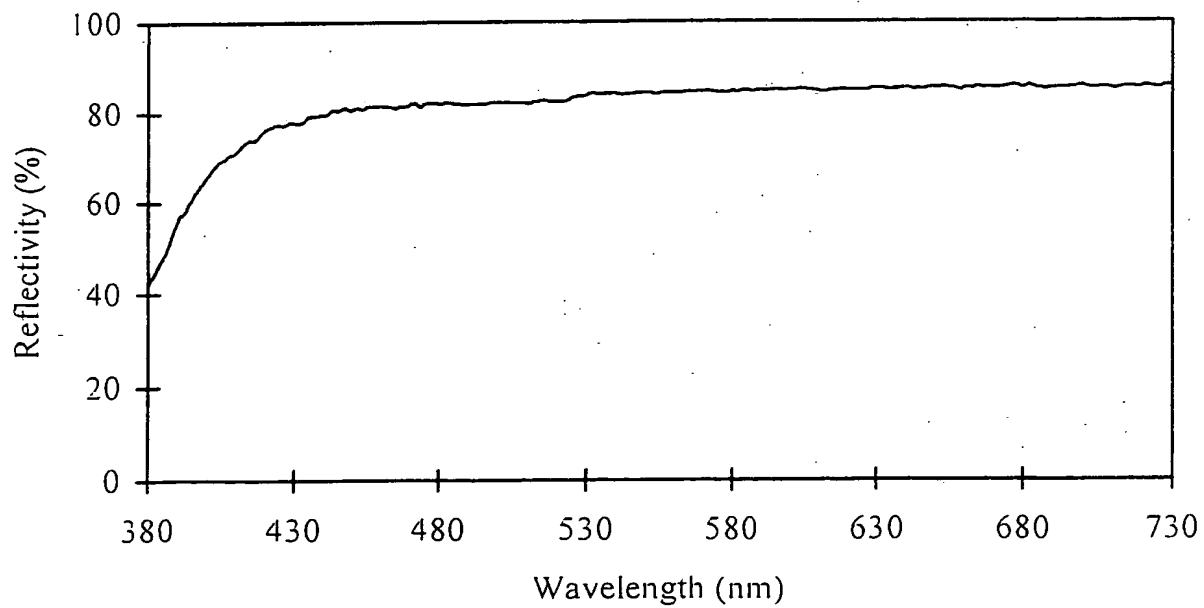
**Fig. 9****Fig. 10**

Fig. 11

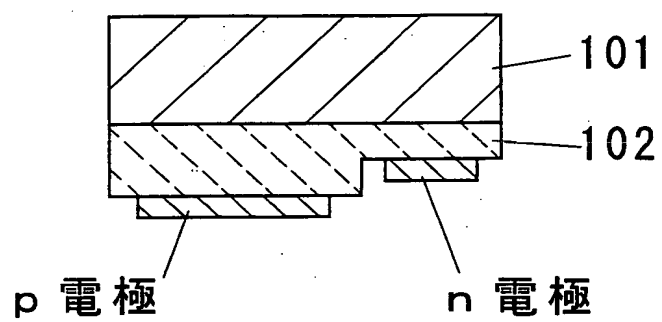


Fig. 12

